

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(11) 4-122937 (A) (43) 23.4.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-242978 (22) 13.9.1990
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) SADAO FUJIKURA(2)
 (51) Int. Cl^o. G03F7/004, G03F7/027, H01L21/027

PURPOSE: To suppress the reddening, imperfect developing and degradation in sensitivity generated when the above compsn. is preserved in the state of being laminated on a metallic plate and to improve the adhesive property to the metallic plate by further adding specific compds. to the compsn. contg. a carboxyl group-contg. high-polymer binder, a photopolymerizable monomer and a photopolymn. initiator.

R - O M (I)
 R' - O - C S S M (II)

CONSTITUTION: This compsn. contains the carboxyl group-contg. high-polymer binder, the photopolymerizable monomer, the photopolymn. initiator system, and the compds. expressed by formula I and/or II and can be developed with an aq. alkaline soln. In the formula, R denote R'-SO-, R'-SO₂-, R'O-SO-, etc.; R' denotes 1 to 20C alkyl group, 6 to 10C aryl group, aryl group subst. with 1 to 20C alkyl group, etc.

(54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

(11) 4-122938 (A) (43) 23.4.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-242973 (22) 13.9.1990
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) SHINJI SAKAGUCHI(2)
 (51) Int. Cl^o. G03F7/022, H01L21/027

PURPOSE: To obtain the photoresist compsn. having a particularly wide latitude while maintaining a high resolving power without losing the sensitivity by incorporating an alkaline-soluble novolak resin having a specific degree of dispersion, 1, 2-quinone diazide compd. and a low-molecular compd. having phenolic hydroxyl groups at specific weight % of the novolak resin into the above compsn.

CONSTITUTION: This compsn. contains the alkaline-soluble novolak resin having 1.5 o 4.0 ratio of a weight average mol. wt. and number average mol. wt., the 1, 2-quinone diazide compd. and the low-molecular compd. having 12 to 50C in total in one molecule and 2 o 8 pieces of the phenolic hydroxyl group in one molecule at 2 to 30wt.% of the novolak resin. The mol. wt. of the novolak resin refers to the value which is defined with a standard polystyrene as a reference value and is obtd. by gel permeation chromatography.

(54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(11) 4-122939 (A) (43) 23.4.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-242934 (22) 13.9.1990
 (71) KONICA CORP (72) HIDEYUKI NAKAI(2)
 (51) Int. Cl^o. G03F7/023

PURPOSE: To obtain the photosensitive compsn. having excellent processing chemical resistance and particularly an excellent UV ink characteristic and overdeveloping characteristic without degrading an inking property by incorporating a quinone diazide compd. and a vinyl resin and novolak resin having the glass transition temp. of the values within specific ranges.

CONSTITUTION: This compsn. contains the quinone diazide compd., the vinyl resin having the glass transition temp. of the value within the 70 to 200°C range and the novolak resin having the glass transition temp. of the value within the 30 to 100°C range. The vinyl resin having the glass transition temp. of the value within the 70 to 200°C range is exemplified by, for example, a vinyl resin having a carboxyl group. A novolak resin contg. 30 to 90mol% m-cresol is particularly preferable as the novolak resin having the glass transition temp. of the value within the 30 to 100°C range.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 平4-122939

⑫ Int. Cl. 5
G 03 F 7/023

識別記号 庁内整理番号
7124-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)4月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑭ 発明の名称 感光性組成物

⑮ 特 願 平2-242934
⑯ 出 願 平2(1990)9月13日

⑰ 発明者 中井 英之 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑱ 発明者 富田 康二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑲ 発明者 石井 信行 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑳ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
㉑ 代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

明 輯 書

1. 発明の名称

感光性組成物

2. 特許請求の範囲

キノンシアジド化合物、ガラス転移温度(T_g)が70~200°Cの範囲内の値であるビニル系樹脂及びガラス転移温度(T_g)が30~100°Cの範囲内の値であるノボラック樹脂を含有する感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は感光性組成物に関するものであり、特に現像性及び耐処理薬品性に優れた感光性平版印刷版に適する感光性組成物に関するもの。

[従来の技術及び解決すべき課題]

ポジ型感光性平版印刷版とは、一般に親水性支持体上に露光により可溶化するインキ受容性感光層を形成したものである。この感光層に露光露光を行い現像すると、画像部を残して非画像部は除去されるので、画像が形成される。印刷において

は、画像部が親油性で非画像部が親水性であるという性質上の差が利用される。

ポジ型の感光性平版印刷版は、印刷の際に使用される種々の処理薬品、例えば露し水に含まれるイソプロピルアルコール、インキ、整面液、ブレートクリーナー等に対しての耐性が弱く、その結果として、耐刷り力が低下するという欠点を有している。

特に近年の紫外線硬化性のUVインキを用いた印刷の際に用いられる処理薬品(特に洗い油、ブレートクリーナー類等)としては、上記処理薬品より更に強力なものを用いなければならないので、バインダーとして通常のノボラック樹脂、例えば二-クレゾールノボラック樹脂等を使用した場合に耐久性が不充分であった。

また、特公昭56-54621号公報には、フェノールと二-ヒドロキシエチルアクリレート混合クリゾールとアルデヒドを共重合させて得られる樹脂をバインダーとして含有する感光性組成物で、耐処理薬品性を向上するこ

とが記載されているが、該樹脂も、UVインキ印

刷に用いられる処理薬品には極めて不充分な耐性しか有していない。特公昭52-28401号公報に開示の感光性組成物は、0-ナフトキノンジアジド誘導体からなる感光体と、0-ヒドロキシメタクリルアニリド等を繰り返し構造単位に含む高分子化合物からなるバインダーとを含有することが記載されている。該バインダーを用いることでUVインキ印刷に用いられる処理薬品に対する耐性は向上したが、一方でインキ着色性が悪いという欠点を有していた。

また一方、前記のような水性型の感光性平版印刷版の現像処理は通常アルカリ水溶液から成る現像液中で行なわれるが、現像液の現像能力は種々の条件で変動を受けやすく、例えば現像液の補充量の過剰や気温の上昇に伴う浴温度の上昇等により現像能力が規定以上になり、印刷版の画像部が侵されたり、露点が消失したりする場合がある。このため、感光性平版印刷版は、前記のような現像能力が標準より強化された現像液でも、標準現像液で処理した場合と同様の現像性を示す幅広い

現像許容性を有することが望まれている。(以下、適正な現像結果が得られる現像能力上界の許容範囲を「オーバー現像性」という。)

従って、本発明の目的は、インキ着色性を低下させることなく耐処理薬品性、特にUVインキ特性に優れかつオーバー現像性に優れた感光性平版印刷版に適した感光性組成物を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明者等は前記課題に鑑みて鋭意研究の結果、本発明の上記目的は、キノンジアジド化合物、ガラス転移温度(T_g)が70~200°Cの範囲内の値であるビニル系樹脂及びガラス転移温度(T_g)が30~100°Cの範囲内の値であるノボラック樹脂を含有する感光性組成物を提供することにより達成されることを見出した。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明に用いられるガラス転移温度(T_g)が70~200°Cの範囲内の値であるビニル系樹脂(以下、本発明のビニル系樹脂と称す)としては、

例えばカルボキシル基を有するビニル系樹脂が挙げられ、該樹脂を構成する共重合体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸類；例えばイタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸類などのカルボキシル基を有する單量体成分を必須成分として合成されるビニル系共重合体が挙げられる。該共重合体においてカルボキシル基を有する單量体成分としては、更に例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のエチレン系不飽和オレフィン類；例えばステレン、 α -メチルステレン、0-メチルステレン、0-クロロステレン等のステレン類；例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヒドロキル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、エタクリル酸エチル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類；例えばアクリロニトリル、メタアクリロニト

リル等のニトリル類；例えばアクリルアミド、N-(0-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(0-メチルアミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド等のアミド類；例えばN-フェニルマレイミド等のイミド類；例えばアクリルアニリド、0-クロロアクリルアニリド、0-ニトロアクリルアニリド、0-メトキシアクリルアニリド等のアニリド類；例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、縮環ビニル等のビニルエステル類；例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、0-クロロエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；0-アミノスルホニルフェニルメタクリレート；塩化ビニル；ビニリデンクロライド；ビニリデンシアナイト；例えば1-メチル-1-メトキシエチレン、1,1-ジメトキシエチレン、1,2-ジメトキシエチレン、1,1-ジメトキシカルボニルエチレン、1-メチル-1-ニトロエチレン等のエチレン誘導体類；例えばN-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾー

ル、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデン、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、等のビニル系单量体等が好ましく用いられる。これらのビニル系单量体は不飽和二重結合が開裂した構造で高分子化合物中に存在する。

これらの单量体は上記高分子化合物中にプロック又はランダムのいずれの状態で結合していくてもよい。

上記单量体はこれを单独で用いてもよいし、また2種以上組合させて用いてもよい。また他の高分子化合物等と組合させて用いることもできる。

また、本発明のビニル系樹脂としては以下の如きフェノール性水酸基を有するビニル系樹脂も用いることができ、このようなものとして、炭素-炭素二重結合が開裂して、重合してできた重合体であり下記一般式【I】～【VI】の少なくとも1つの構造単位を含む重合体が好ましく用いられる。

一般式【I】



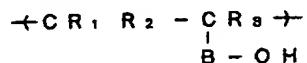
一般式【II】



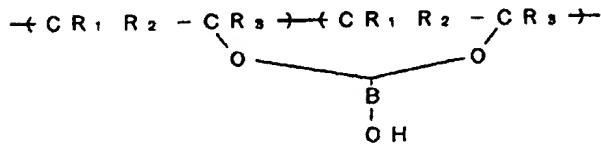
一般式【III】



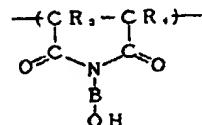
一般式【IV】



一般式【V】



一般式【VI】



式中、R₁およびR₂はそれぞれ水素原子、アルキル基、またはカルボキシル基を表し、好ましくは水素原子である。R₃は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基、エチル基等のアルキル基である。R₄は水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、好ましくは水素原子である。Aは窒素原子または酸素原子と芳香族炭素原子とを連結する置換基を有してもよいアルキレン基を表し、nは0～10の整数を表し、Bは置換基を有してもよいフェニレン基または置換基を有してもよいナフチレン基を表す。本発明においては、これらのうち一般式【II】で示される構造単位を少なくとも1つ含む共重合体が好ましい。

前記ビニル系樹脂としては共重合体型の構造を有していることが好ましく、このような共重合体において、前記一般式【I】～【VI】の各々で示される構造単位の少なくとも1種と組合させて用いることができる单量体単位としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエ

ン、イソブレン等のエチレン系不飽和オレフィン類、例えばステレン、α-メチルステレン、β-メチルステレン、β-クロロロステレン等のステレン類、例えばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸類、例えばイタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不饱和脂肪族ジカルボン酸類、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-アブチル、アクリル酸イソアブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、α-クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、エタクリル酸エチル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、例えばアクリルアミド等のアミド類、例えばアクリルアニリド、β-クロロアクリルアニリド、β-ニトロアクリルアニリド、β-メトキシアクリルアニリド等のアニリド類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、脂肪酸ビニル等のビニルエステル類、例えばメチルビニルエ

テル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、 β -クロロエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、ビニリデンシアノイド、例えば1-メチル-1-メトキシエチレン、1,1-ジメトキシエチレン、1,2-ジメトキシエチレン、1,1-ジメトキシカルボニルエチレン、1-メチル-1-ニトロエチレン等のエチレン誘導体類、例えばN-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデン、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、等のビニル系単量体がある。これらのビニル系単量体は不飽和二重結合が開裂した構造で高分子化合物中に存在する。

上記の単量体のうち、一般式 [I] ~ [VI] で示される構造単位の少なくとも1種と組み合わせて用いるものとして、(メタ)アクリル酸類、脂肪族モノカルボン酸のエステル類、ニトリル類が総合的に優れた性能を示し、好ましい。より好ましくは、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、ア

クリロニトリル、アクリル酸エチル等である。

これらの単量体は前記ビニル系樹脂中にブロック又はランダムのいずれの状態で結合していてもよい。

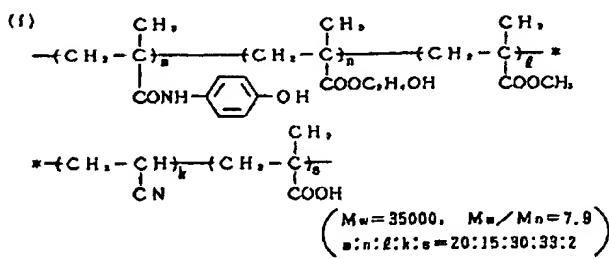
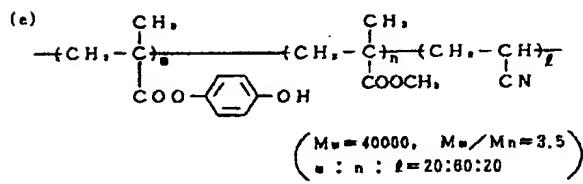
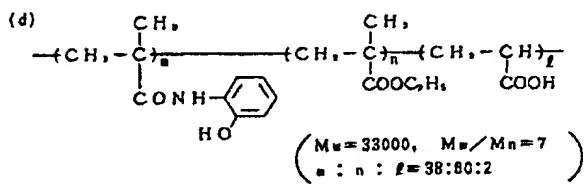
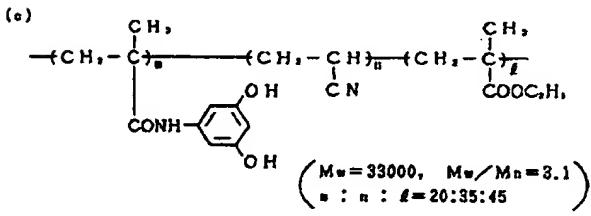
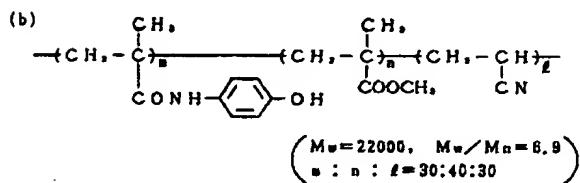
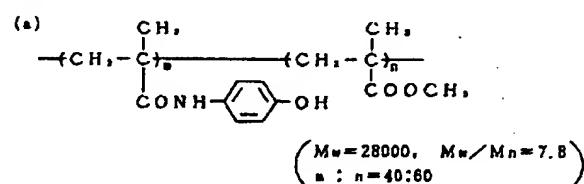
前記ビニル系樹脂中における、一般式 [I] ~ [VI] のそれぞれで示される構造単位の含有率は、5 ~ 70モル%が好ましく、特に、10 ~ 40モル%が好ましい。

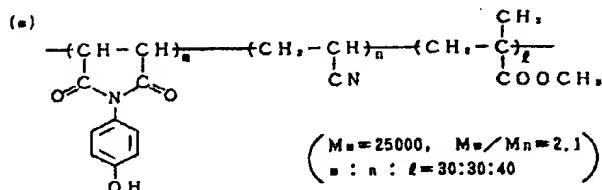
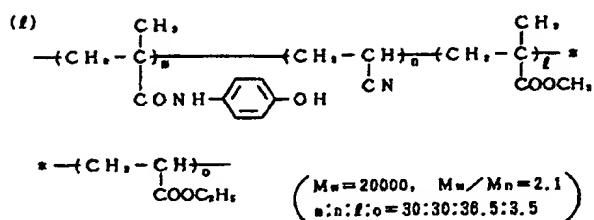
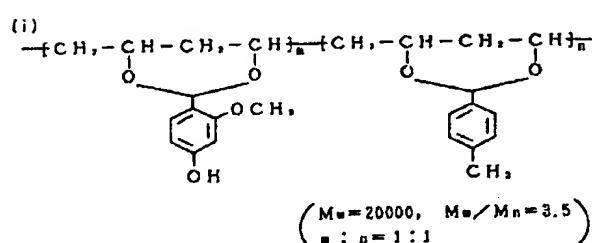
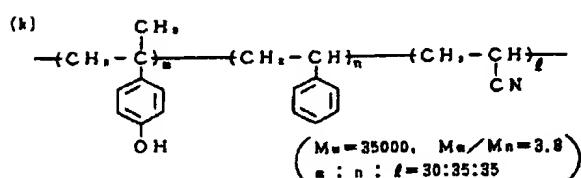
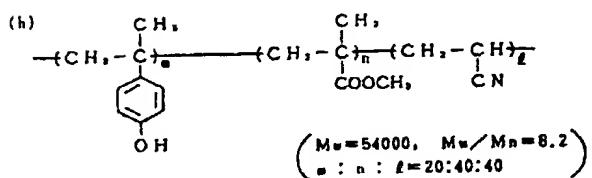
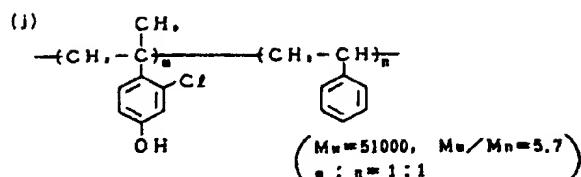
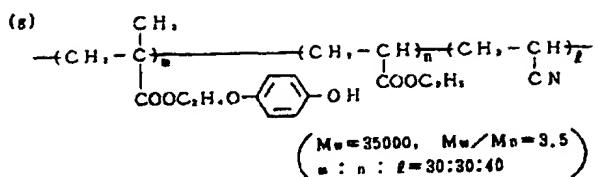
前記の複合体は1種のみで用いてもよいが、2種以上併用して感光性組成物中に含んでいてもよい。

以下に本発明に用いられるビニル系樹脂の代表的な具体例をあげる。なお下記に例示の化合物において、 M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量、 s, k, l, o, α および β は、それぞれ構造単位のモル%を表す。

以下余白

例示化合物





以下余白

本発明の感光性組成物中における上記ビニル系樹脂の占める割合は30～90重量%が好ましく、更に好ましくは40～85重量%である。

また、本発明の感光性組成物はガラス転移温度(T_g)が30～100°Cの範囲内の値であるノボラック樹脂(以下、本発明のノボラック樹脂と称す)を含有するが、このようなものとして特に、 α -クレゾールを30～90モル%含有するノボラック樹脂が好ましい。このようなノボラック樹脂はフェノール類と活性カルボニル化合物の共重結合体であり該フェノール類は α -クレゾールをノボラック樹脂に対し30～90モル%、好ましくは40～80モル%含有することが必要である。

また、前記 α -クレゾールとの共重結合成分であるフェノール類としては、芳香族性の環に結合する水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された化合物すべてが含まれ、具体的には例えばフェノール、 α -クレゾール、 β -クレゾール、3,5-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、カルバクロール、チモール、

カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログルシン、またはアルキル（炭素原子数1～8個）置換フェノール等が挙げられ、好ましくはフェノール、o-クレゾール、またはp-クレゾールである。

前記活性カルボニル化合物には、例えばアルデヒド、ケトンなどが含まれ、具体的には例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アクロレイン、フルフラール、アセトンなどが挙げられる。

本発明のノボラック樹脂の具体例としては例えば、フェノール・o-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合樹脂、o-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合樹脂、o-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合樹脂、o-クレゾール・o-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合樹脂、フェノール・o-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合樹脂などが好ましい。

平均分子量M_wの算出は、柘植盛雄、宮林達也、田中誠之著「日本化学会誌」800頁～805頁（1972年）に記載の方法により、オリゴマー構造のピークを均す（ピークの山と谷の中心を結ぶ）方法にて行うものとする。

また、本発明のノボラック樹脂において、その合成に用いられたフェノール類の量比を確認する方法としては、熱分解ガスクロマトグラフィー（Pyrolysis-gaschromatography, PGC）を用いる。熱分解ガスクロマトグラフィーについては、その原理、装置及び実験条件は、例えば、日本化学会編、柘植新著「新実験化学講座」第19巻高分子化学〔I〕474頁～485頁（丸善1978年発行）等に記載されており、熱分解ガスクロマトグラフィーによるノボラック樹脂の定性分析法は、柘植盛男、田中隆、田中誠之著「分析化学」第18巻47頁～52頁（1969年）に記載された方法に準じるものとする。

また本発明のノボラック樹脂の感光性組成物中に含まれる含有量は3～60質量%が好ましく、

本発明において最も好ましいノボラック樹脂は、o-クレゾール、p-クレゾール及びホルムアルデヒドから成るo-クレゾール・o-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合樹脂あるいはフェノール・o-クレゾール・p-クレゾール及びホルムアルデヒドから成るフェノール・o-クレゾール・p-クレゾール・ホルムアルデヒド共重結合樹脂である。

上記のノボラック樹脂は単独で用いてもよいし、又2種以上を混合して用いてもよい。

本発明のノボラック樹脂の分子量（ポリスチレン標準）は、好ましくは数平均分子量（M_n）が $3.00 \times 10^2 \sim 7.50 \times 10^3$ 、重量平均分子量（M_w）が $1.00 \times 10^3 \sim 3.00 \times 10^4$ 、より好ましくはM_nが $5.00 \times 10^2 \sim 4.00 \times 10^3$ 、M_wが $3.00 \times 10^3 \sim 2.00 \times 10^4$ の範囲内の値である。

このようなノボラック樹脂の分子量の測定は、GPC（ゲルバーミエーションクロマトグラフィー）によって行う。数平均分子量M_n及び重量

より好ましくは5～50質量%である。

本発明におけるキノンジアジド化合物としてはo-ナフトキノンジアジド化合物が好ましく、このようなものとして例えばo-ナフトキノンジアジドスルホン酸と、フェノール類及びアルデヒド又はケトンの重結合樹脂とのエステル化合物が好ましく用いられる。

前記フェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノール等が挙げられる。前記アルデヒドとしてはホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、フルフラール等が挙げられる。これらのうち好ましいものはホルムアルデヒド及びベンズアルデヒドである。また、前記ケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

前記重結合樹脂の具体的な例としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、ドークレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、モノクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、モノ・ドーカレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、ビロガロール・アセトン樹脂等が挙げられる。

前記0-ナフトキノンジアジド化合物のフェノール類のOH基に対する0-ナフトキノンジアジドスルホン酸の結合率(OH基1個に対する反応率)は、15~80%が好ましく、より好ましくは20~60%である。

更に本発明に用いられるキノンジアジド化合物としては特開昭58-43451号公報明細書に記載のある以下の化合物も使用できる。すなわち例えば1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミドなどの公知の1,2-キノンジアジド化合物、さらに具体的にはジェイ・コサール(J. Kosar)著「ライト・センシティブ・システムズ」

(“Light-Sensitive Systems”) 第339~352頁(1985年)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社(ニューヨーク)やダブリュー・エス・ディー・フォレスト(W. S. De Forest)著「フォトレジスト」(“Photoresist”)第50巻(1975年)、マグローヒル(McGraw-Hill)社(ニューヨーク)に記載されている1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸シクロヘキシルエステル、1-(1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル)-3,5-ジメチルピラゾール、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-4-ヒドロキシジフェニル-4-アゾ-β-ナフトールエステル、N,N-ジ-(1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル)-アニリン、2'-(1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルオキシ)-1-ヒドロキシアントラキノン、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-ス

ルホン酸-2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4,4'-ジアミノベンゾフェノン1モルの結合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4,4'-ジヒドロキシ-1,1'-ジフェニルスルホン1モルの結合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド1モルとアルプロガリン1モルの結合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-(N-ジヒドロアビエチル)-スルホンアミドなどの1,2-キノンジアジド化合物を例示することができる。また特公昭37-1953号、同37-3627号、同37-13109号、同40-26126号、同40-3801号、同45-5604号、同45-27345号、同51-13013号、特開昭48-96575号、同48-63802号、同48-63803号各公報に記載された1,2-キノンジアジド化合物をも挙げることができる。

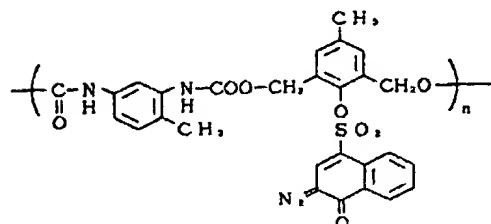
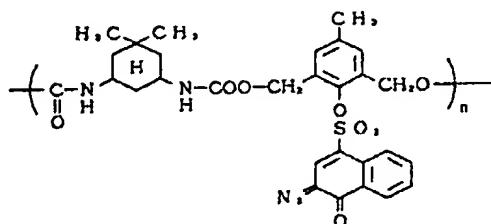
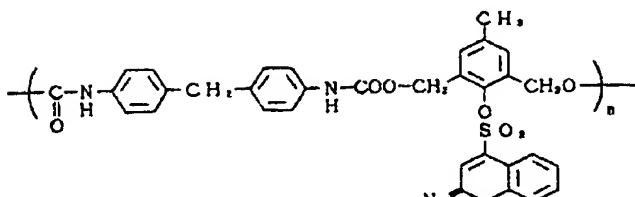
更に本発明に用いられるキノンジアジド化合物としては例えば、1,2-ナフトキノンジアジド

-4-スルホン酸シクロヘキシルエステル、1-(1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル)-3,5-ジメチルピラゾール、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸-4-ヒドロキシジフェニル-4-アゾ-β-ナフトールエステル、2'-(1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルオキシ)-1-ヒドロキシアントラキノン、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸-2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸-2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸-2,3,4',4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド2モルと4,4'-ジヒドロキシ-1,1'-ジフェニルスルホン1モルの結合物、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド1モルとアルプロガリン1モルの結合物等のポリヒドロキシ化合物の1,2-ナフトキノン-

2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物が挙げられる。

また更に下記のようなポリウレタン樹脂のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物も使用しうる。

以下余白



(但し、nは2~300の整数を表わす。)

また、本発明においてはフェノール性水酸基を有するビニル重合体とo-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化合物も使用することができる。このようなエステル化合物を形成するフェノール性水酸基を有するビニル重合体としてはフェノール性水酸基を有する単位を分子構造中に有する重合体であり、好ましくは、前記本発明のビニル系樹脂として用いられるフェノール性水酸基を有するビニル系重合体と同様のものが用いられる。

本発明に用いられるキノンジアジド化合物としては上記化合物を各々單独で用いてもよいし、2種以上組合わせて用いてもよい。本発明に用いられるキノンジアジド化合物の感光性組成物中に占める割合は、5~60質量%が好ましく、特に好ましくは、10~50質量%である。

本発明の感光性組成物には必要に応じ、更に有機酸又は酸無水物を含有することができる。

本発明に用いることのできる有機酸としては公知の種々の有機酸が用いられるがpKa値が2以

上である有機酸が好ましく、更に好ましくはpKa値が3.0~9.0であり、特に好ましくは3.5~8.0の有機酸が用いられる。但し、本発明で使用されるpKa値は25℃における値である。

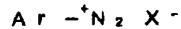
このような有機酸としては、例えば化学便覧基礎編Ⅱ(丸善1966年、第1054~1058頁)に記載されている有機酸で、本発明のpKa値を示し得る化合物をすべて挙げることができる。このような化合物としては、例えば安息香酸、アセビン酸、アセライン酸、イソフタル酸、ロートルイル酸、α-トルイル酸、β-エチルグルタル酸、β-オキシ安息香酸、β-オキシ安息香酸、3,5-ジメチル安息香酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、グリセリン酸、グルタコン酸、グルタル酸、ロニアス酸、コハク酸、セバシン酸、β,β-ジエチルグルタル酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,1-シクロベンタンジカルボン酸、1,3-シクロベンタジカルボン酸、β,β-ジメチルグルタル酸、

ジメチルマロン酸、 α -硝石酸、スペリン酸、テレフタル酸、ビメリン酸、タル酸、フマル酸、 β -アプロビルグルタル酸、プロビルマロン酸、マンデル酸、メソ西石酸、 β -メチルグルタル酸、 β 、 β -メチルプロビルグルタル酸、メチルマロン酸、リンゴ酸、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ウンデセン酸、ラウリン酸、 α -カブリン酸、ベラルゴン酸、 α -ウンデカン酸等を挙げることができる。その他メルドラム酸やアスコルビン酸などのエノール構造を有する有機酸も好ましく用いることができる。上記有機酸の感光層中に占める割合は0.05~10重量%が適当であり、好ましくは0.1~5重量%である。

また、本発明に用いることのできる感光物としては公知の種々の感光物がすべて用いられるが、好ましくは環状感光物であり、このような

アルキル基を示し、WはN、S、Se、P、Cの各原子を示し、ZはO、N、S、Se、Pの各原子を示す。Yは発色団基を有し、かつWとZを環化させるに必要な非金属原子群を示す。但し、非金属原子群により形成された環が前記X_aを有してもよい。)

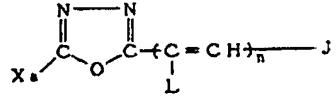
一般式 [VII]



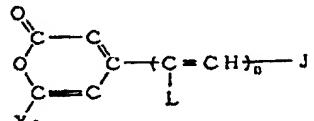
(式中、Arはアリール基を表わし、Xは無機化合物の対イオンを表す。)

具体的には、例えば一般式[VII]のトリハロアルキル化合物としては、下記一般式[IX]、[X]又は[XI]で表される化合物が含まれる。

一般式 [IX]



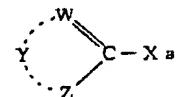
一般式 [X]



ものとして例えば無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^1 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸等が挙げられる。これらの酸無水物は感光層中に0.05~10重量%、特に0.1~5重量%含有されることが好ましい。

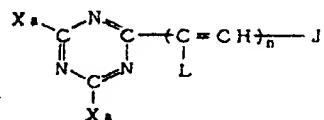
本発明の感光性組成物には、好ましくは露光により最もしくは遊離基を生成する化合物を含有することができるが、このような化合物としては、下記一般式[VII]及び[VIII]でそれぞれ示されるトリハロアルキル化合物又はジアゾニウム塩化合物が好ましく用いられる。

一般式 [VII]



(式中、X_aは炭素原子数1~3個のトリハロ

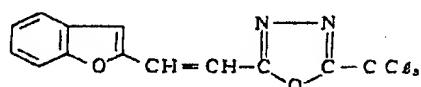
一般式 [XI]



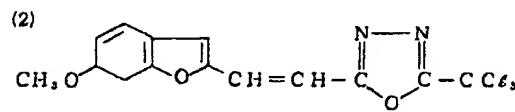
(式中、X_aは炭素原子1~3個を有するトリハロアルキル基、Lは水素原子またはメチル基、Jは置換若しくは芳置換アリール基又は複素環基を表し、nは0、1または2である。)

一般式[IX]で表わされる化合物としては具体的には、

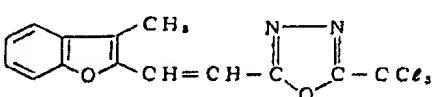
(1)

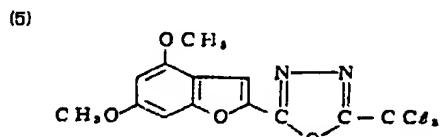
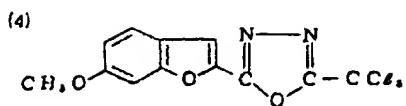


(2)



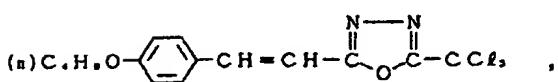
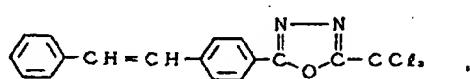
(3)



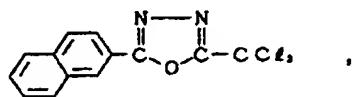
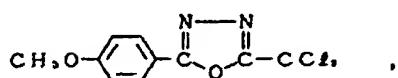


等のベンゾフラン環を有するオキサジアゾール化合物、特開昭54-74728号公報に記載されている2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール化合物、又は

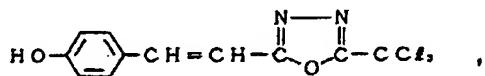
特開昭60-241048号公報記載の下記化合物：



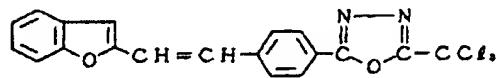
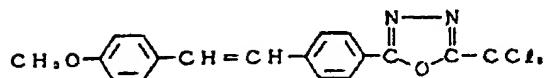
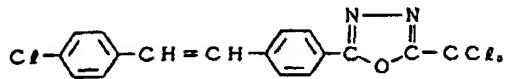
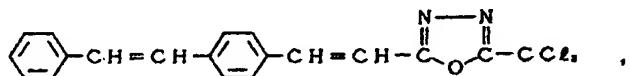
特開昭55-77742号公報記載の下記化合物：



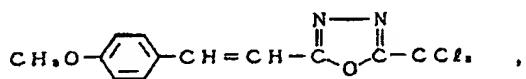
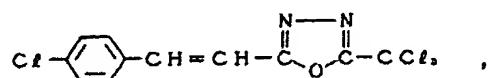
特開昭60-3626号公報記載の下記化合物：



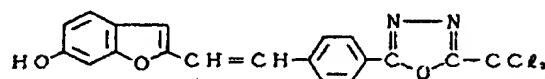
特開昭60-177340号公報記載の下記化合物：



特開昭54-74728号公報記載の下記化合物：



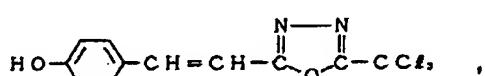
特開昭61-143748号公報記載の下記化合物：



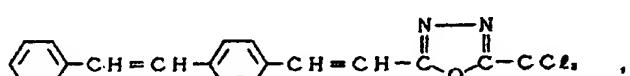
等が挙げられる。

以下余白

特開昭60-3626号公報記載の下記化合物：



特開昭60-177340号公報記載の下記化合物：



また、一般式 [X] 又は [X'] で表わされる化合物としては具体的には、特開昭53-36223号公報に記載されている 4-(2,4-ジメトキシ-4-エチル)-6-トリクロロメチル-2-ビロン化合物、特開昭48-36281号公報に記載されている 2,4-ビス-(トリクロロメチル)-6-0-メトキシスチリル-S-トリアジン化合物、2,4-ビス-(トリクロロメチル)-6-0-ジメチルアミノスチリル-S-トリアジン化合物等が挙げられる。

一方、ジアソニウム塩化合物としては、露光によって強力なルイス酸を発生するジアソニウム塩が好ましく、対イオン部分としては無機化合物の対イオンが推奨される。このような化合物の具体例としては、ジアソニウム塩のアニオン部分がフッ化リンイオン、フッ化ヒ素イオン、フッ化アンチモンイオン、塩化アンチモンイオン、塩化スズイオン、塩化ビスマスイオン及び塩化亜鉛イオンの少なくとも1種である芳香族ジアソニウム塩が挙げられ、好ましくはパラジアソフェニルアミン

塩が挙げられる。

上記露光により最もしくは遊離基を生成する化合物の全感光性組成物中に含まれる量は 0.01 ~ 20重量%が好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 20重量%、特に好ましくは 0.2 ~ 10重量%である。

本発明の感光性組成物においては、好ましくは上記の露光により最もしくは遊離基を生成する化合物と共に、その光分解生成物と相互作用をすることによってその色調を変える変色剤が含有される。このような変色剤としては、発色するものと退色又は変色するものとの2種類がある。退色又は変色する変色剤としては、例えばジフェニルメタン、トリフェニルメタン系チアジン、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

これらの例としては具体的には次のようなものが挙げられる。ブリリアントグリーン、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグ

リーン、クリスタルバイオレット、ペイシックフクシン、フェノールフタレイン、1,3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレット2B、キナルシンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチオカルバゾン、2,7-ジクロロフルオレセイン、バラメチルレッド、コンゴーレッド、ベンゾブルーリン4B、α-ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、フェナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、バラフクシン、ピクトリアビュアブルーBOH(保土ヶ谷化学製)、オイルブルー# 603(オリエント化学工業製)、オイルピンク# 312(オリエント化学工業製)、オイルレッド5B(オリエント化学工業製)、オイルスカーレット# 308(オリエント化学工業製)、オイルレッドOG(オリエント化学工業製)、オイルレッドRR(オリエント化学工業製)、オイルグリーン# 502

[オリエント化学工業製]、スピロンレッドBEHスペシャル[保土ヶ谷化学工業製]、0-クレゾールバーブル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、ファーストアシッドバイオレットR、スルホローダミンB、オーラミン、4-0-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-0-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボステアリルアミノ-4-0-ジヒドロオキシエチルアミノ-フェニルイミノナフトキノン、0-メトキシベンゾイル-0'-ジエチルアミノ-0'-メチルフェニルイミノアセトアニリド、シアノ-0-ジエチルアミノフェニルイミノアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-4-0-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1-β-ナフチル-4-0-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン。

また、発色する変色剤としてはアリールアミン類を挙げることができる。この目的に適するアリールアミン類としては、第一級、第二級芳香族ア

ミンのような単なるアリールアミンのほかにいわゆるロイコ色素も含まれ、これらの例としては次のようなものが挙げられる。

ジフェニルアミン、ジベンジルアニリン、トリフェニルアミン、ジエチルアニリン、ジフェニル- α -フェニレンジアミン、 α -トルイジン、4,4'-ビフェニルジアミン、 α -クロロアニリン、 α -ブロモアニリン、4-クロロ- α -フェニレンジアミン、 α -ブロモ-N,N-ジメチルアニリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、2,5-ジクロロアニリン、N-メチルジフェニルアミン、 α -トルイジン、 α , α '-テトラメチルジアミノジフェニルメタン、N,N-ジメチル- α -フェニレンジアミン、1,2-ジアニリノエチレン、 α , α ', α "-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン、 α , α '-テトラメチルジアミノトリフェニルメタン、 α , α '-テトラメチルジアミノジフェニルメチルイミン、 α , α ', α "-トリアミノ- α -メチル

ルキル基又はハロゲン原子を表わし、R₇ は炭素原子数2以上のアルキル基又はシクロアルキル基を表わす。)

上記一般式 [VII] で表わされる置換フェノール類において、R₅ および R₆ は各々水素原子、アルキル基(1ないし3の炭素原子数を含むものを含む。炭素原子数1ないし2のアルキル基は特に有用である。)またはハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の各原子の内特に塩素原子および臭素原子が好ましい。)を表し、R₇ は炭素原子数2以上のアルキル基(好ましくは炭素原子数15以下であり、炭素原子数3ないし8のアルキル基は特に有用である。)またはシクロアルキル基(3ないし15の炭素原子数を含むものを含む。炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基は特に有用である。)を表す。

上記置換フェノール類の例としては、イソプロピルフェノール、tert-ブチルフェノール、tert-アミルフェノール、ヘキシルフェノール、tert-オクチルフェノール、シクロヘキシルフェノール等が挙げられ、そのうち特に好ましくはtert-オクチルフェノールおよびtert-ブチルフェノールが挙げられる。

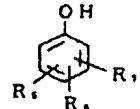
トリフェニルメタン、 α , α ', α "-トリアミノトリフェニルカルボノール、 α , α '-テトラメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、 α , α ', α "-トリアミノトリフェニルメタン、 α , α ', α "-ヘキサブロビルトリアミノトリフェニルメタン。

本発明においては上記変色剤のうち pH 領域 1 ~ 5 で変色しうる色素が好ましい。

上記の変色剤の感光性組成物中に占める割合は、0.01 ~ 10 質量% であることが好ましく、更に好ましくは 0.02 ~ 5 質量% で使用される。

本発明の感光性組成物は好ましくは下記一般式 [VII] で表わされる置換フェノール類とアルデヒド類との結合樹脂及び/又は該樹脂の-N-アフロキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を含む。

一般式 [VII]



(式中、R₅ 及び R₆ はそれぞれ水素原子、ア

ル、3-メチル-4-クロロ-5-tert-ブチルフェノール、イソプロピルクレゾール、tert-ブチルクレゾール、tert-アミルクレゾール、ヘキシルクレゾール、tert-オクチルクレゾール、シクロヘキシルクレゾール等が挙げられ、そのうち特に好ましくはtert-オクチルフェノールおよびtert-ブチルフェノールが挙げられる。

また、上記アルデヒド類の例としてはホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、フルフラール等の脂肪族および芳香族アルデヒドが挙げられ、炭素原子数1ないし6のものを含む。そのうち好ましくはホルムアルデヒドおよびベンズアルデヒドである。

本発明における該置換フェノール類とアルデヒド類とを結合させた樹脂は、一般式 [VII] により表される置換フェノールと、アルデヒド類とを酸性触媒の存在下で重結合して合成される。使用される酸性触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸や有機酸が用いられ、置換フェ

ノール類とアルデヒド類との配合比は、置換フェノール類1モル部に対しアルデヒド類が0.7~1.0モル部用いられる。反応溶媒としては、アルコール類、アセトン、水、テトラヒドロフラン等が用いられる。

所定温度(-5~120°C)、所定時間(3~48時間)反応後、減圧下加熱し、水洗して脱水させて得るか、又は水結析させて反応物を得る。

本発明の置換フェノール類とアルデヒド類との複合樹脂の0-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物は、前記複合樹脂を適当な溶媒、例えば、ジオキサン等に溶解させて、これに0-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドを投入し、加熱攪拌しながら、炭酸アルカリ等のアルカリを当量点まで滴下することによりエステル化させて得られる。

前記エステル化合物において、フェノール類の水酸基に対する0-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドの結合率(水酸基1個に対する反応率%)は、5~80%が好ましく、より好ましく

は20~70%、更に好ましくは30~60%である。該結合率は、元素分析によりスルホニル基の硫黄原子の含有量を求めて計算する。

本発明の感光性組成物中に占める前記一般式[V]で表される置換フェノール類とアルデヒド類とを結合させた樹脂および該樹脂の0-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物の量は0.05~1.5重量%が好ましく、特に好ましくは1~10重量%であり、重量平均分子量M_nは好ましくは、 $5.0 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^3$ の範囲であり、更に好ましくは $7.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$ の範囲である。その数平均分子量M_nは $3.0 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^3$ の範囲であることが好ましく、更に好ましくは $4.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^3$ の範囲である。

上記分子量の測定は、GPC法によって行う。数平均分子量M_n及び重量平均分子量M_wの算出は、柘植盛男、宮林達也、田中誠之著“日本化学会誌”800頁~805頁(1972年)に記載の方法により、オリゴマー領域のピークを均す(ピークの

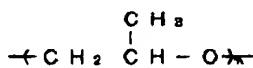
山と谷の中心を結ぶ)方法にて行うものとする。

本発明の感光性組成物は更に分子構造中に下記構造単位[D]及び[E]の少なくとも1種を有する化合物を含有することもできる。

構造単位[D]



構造単位[E]



(式中、nは2~5000の整数を表わす。)

本発明に用いられる前記構造単位[D]及び[E]の少なくとも1種を有する化合物としては、上記構造単位[D]及び[E]の1方又は両方を有する化合物であればいかなるものでもよいが、特にnが2~5000の範囲内の整数であり、かつ沸点が240°C以上である化合物が好ましく、更に好ましくはnが2~500の範囲内の整数であり、かつ沸点が280°C以上である化合物であり、最も好ましいものはnが3~100の範囲内の化合物である。

このような化合物としては、例えば、

・ポリエチレングリコール (HO-(CH₂CH₂O)_nH)

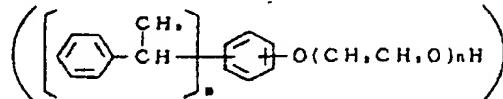
・ポリオキシエチレンアルキルエーテル

(RO(CH₂CH₂O)_nH)

・ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル



・ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル



・ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン

リコール

例えば、

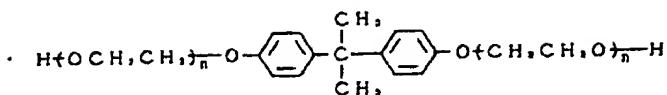


(ただし、ブロックポリマー、ランダムポリマーを含む)

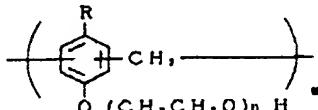
・ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル

(末端がアルキルエーテルを形成している)

(ただし、ランダムポリマーを含む)

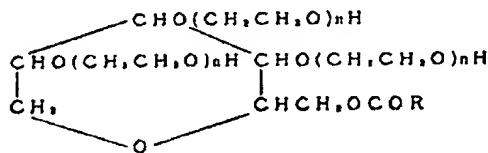


• アルキルフェノールホルマリン縮合物の醸化エテレン誘導体



• ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル

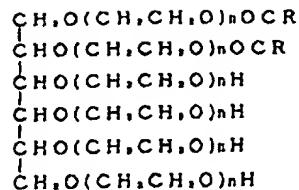
例えば



モノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビタノノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタノノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルホルムアルデヒド縮合物、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等である。

上記構造単位 [D] 及び [E] の少なくとも 1 種を有する化合物の感光性組成物中に占める割合は全組成物に対して 0.1~20 重量% が好ましく、より好ましくは 0.2~10 重量% である。

また、上記化合物は上記含有量の範囲内であれば、単独で用いてもよいし 2 種以上組合わせて使用してもよい。



• ポリオキシエチレン脂肪酸エステル

(例えば、 $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$)

• ポリオキシエチレンアルキルアミン



等が挙げられる。

具体的には例えば以下のようなものが好ましい。すなわち、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタノノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタノ

本発明の感光性組成物は上記のような素材の他、必要に応じて更に染料、顔料等の色素、増感剤、可塑剤、界面活性剤などを添加することができる。

更に、これらの各成分を下記の溶媒に溶解させ、更にこれを適当な支持体の表面に塗布乾燥させることにより、感光層を設けて、感光性平版印刷版を形成することができる。

本発明の感光性組成物の各成分を溶解する際に使用し得る溶媒としては、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら溶媒は、単独であるいは 2 種以上混合して使用することができる。

本発明の感光性組成物を支持体表面に塗布する際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード

塗布及びカーテン塗布等が可能である。この膜量は用途により異なるが、例えば固形分として0.5~5.0 g/m²が好ましい。

本発明の感光性組成物を用いた感光層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、鋼、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、鋼、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は電着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。本発明の感光性組成物を用いた感光性平版印刷版の支持体として砂目立て処理、陽極酸化処理および必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されているアルミニウム板を用いることがより好ましい。

これらの処理には公知の方法を適用することができる。

砂目立て処理の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッティングする方法が挙げられ

る。機械的方法としては、例えば、ボール研磨法、ブラシ研磨法、被体ホーニングによる研磨法、バフ研磨法等が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。好ましいのは電解エッティングによる方法である。

電解エッティングは、りん酸、硫酸、塩酸、硝酸等の無機の酸を単独ないし2種以上混合した浴で行なわれる。砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリあるいは酸の水溶液によってデスマット処理を行い中和して水洗する。

陽極酸化処理は、電解液として、硫酸、クロム酸、シュウ酸、リン酸、マロン酸等を1種または2種以上含む溶液を用い、アルミニウム板を陽極として電解して行なわれる。形成された陽極酸化皮膜量は1~50 mg/dm²が適当であり、好ましくは10~40 mg/dm²である。陽極酸化皮膜量は、例えば、アルミニウム板をリン酸クロム酸溶液(リン酸8.5%液:3.5 g、酸化クロム(VI):20 gを1Lの水に溶解して作製)に浸漬し、鐵

化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重量変化測定等から求められる。

封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すことができる。

本発明の感光性組成物を適用した感光性平版印刷版は、通常の方法で現像処理することができる。例えば、透明露画フィルムを通して超高压水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タンクステンランプ等の光源により露光し、次いで、種々のアルカリ現像液にて現像する。この結果未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジーポジ型のレリーフ像が形成される。

上記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸

ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカリ金属塩の濃度は0.1~1.0質量%が好ましい。又、該現像液中に必要に応じアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

[実施例]

(アルミニウム板の作製)

厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、鋼質H16)を5質量%の水酸化ナトリウム水溶液中に60℃で1分間脱脂処理を行った後、1Lの0.5モル塩酸水溶液中に於いて温度:25℃、電流密度:60A/dm²、処理時間:30秒間の条件で電解エッティング処理を行った。次いで、5質量%水酸化ナトリウム水溶液中に60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20質量%硫酸溶液中に温度:20℃、電流密度:3A/dm²、処理時間:1分間の条件で陽極酸化処理を行った。更に、30℃の熱水で20秒間、熱水封孔処理を行い、平版印刷版材料用支持体のアルミニウム板を作製した。

上記のように作成したアルミニウム板に下記に示す組成の各感光性組成物塗布液を回転塗布機を用いて塗布し、90℃で4分間乾燥し、ポジ型感光性平版印刷版試料N0.1を得た。

感光性組成物塗布液組成

・キノンジアジド化合物 (QD-1)	2.0 g
・本発明のビニル系樹脂 (ポリマー1)	5.0 g
・本発明のノボラック樹脂A	1.0 g
・ピクトリアピュアブルーB0H (保土ヶ谷化学製)	0.080
・1,2-ナフトキノン-2-ジアジド -4-スルホニルクロリド	0.060
・メチルセロソルブ	100ml

更に上記塗布液組成における本発明のビニル系樹脂、本発明のノボラック樹脂又は1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド及びこれらの添加量を表1に示すようにえた。以外は試料N0.1と同様にして、ポジ型感光性平版印刷版試料N0.2~7を作成した。

かくして得られた感光性平版印刷版試料N0.1

内するまでの枚数 (ガム除去性) と、良好な印刷物が得られる枚数 (耐刷力) を一般油性インキとUVインキについて調べ、結果を表-1に示した。

下記にテスト条件を示す。

1 UVインキ着脱性 (ガム除去性) :

フレートガム液SGU-3 (コニカ製) を2倍に希釈しスポンジで塗布し、60℃で10分間乾燥し、下記耐刷力 (一般インキ) と同じ条件で印刷して調べた。

2 耐刷力 :

ハイデルGTO 6000印刷機を用い、6000枚/時で上質紙に印刷した。使用したインキは、一般インキは、マークファイブ紅インキ (東洋インキ製) であり、UVインキは、東洋フラッシュドライ-O-L-紅AP (東洋インキ社製) であった。

UVインキによる印刷においては、東洋フラッシュドライフレートクリーナー (東洋インキ社製) を用いて、1回/500枚の割合で版面を拭くという操作を行った。

~7の各々に感度測定用ステップタブレット (イーストマン・コダック社製N0.2、感度差0.15%で21段階のグレースケール) を密着して、2KWメタルハライドランプ (岩崎電気社製アイドルフィン2000) を光源として8.0mW/cm²の条件で、露光した。次にこの試料をSDR-1 (コニカ製) を水で6倍に希釈した現像液で27℃にて20秒間現像して平版印刷版試料を得た。

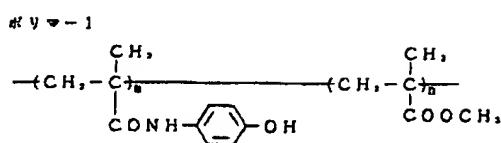
オーバー現像性を検討するために、SDR-1を5倍に稀釈することにより現像能力が過剰になった現像液を用意し、前記露光した試料を27℃、40秒間現像し標準現像に対するステップのベタ段数の上がり具合によりオーバー現像性を判定した。結果を表1に示す。ステップのベタ段数の上がりが小さい程、オーバー現像性は良いことになる。

又、前記平版印刷版試料の全面にガム引きを行ない60℃で10分ガムを乾燥させた後、印刷を行ない、印刷開始から画像部に均一にインキが着

感光性平版 印刷試験用 糊液	1) 本実験の ビニル系樹脂 重量 (g)	2) 本実験の ノボラック樹脂 重量 (g)	3) キノンジ アジド化合物 重量 (g)	4) 現像液 生葉化合物 重量 (g)	UVインキ着脱性 (ガム除去性) (%)	オーバー 現像性 (%)	耐刷力 (枚)
1(本実験) ポリマー1	5.0	A	1.0	QD-1	3	1.5	16
2(本実験) ポリマー2	4.0	B	2.0	QD-2	6	2.0	8
3(本実験) ポリマー3	5.5	A	0.5	QD-3	4	2.0	9
4(本実験) ポリマー4	5.0	B	1.0	QD-1	4	1.5	7
5(本実験) ポリマー5	5.0	A	1.0	QD-2	6	2.0	8
6(本実験) ポリマー1	6.0	-	-	QD-1	4	4.5	35
7(本実験)	-	-	A	6.0	QD-1	4	2.5

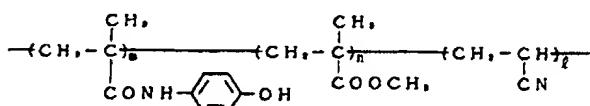
表-1

* 1: 本発明のビニル系樹脂



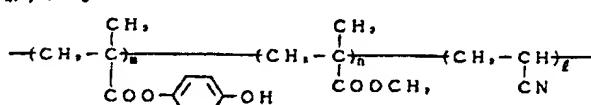
($M_w = 22000$, $M_w/M_n = 3.2$ $n : \ell = 40:60$) $T_g = 140^\circ\text{C}$

式 1-2



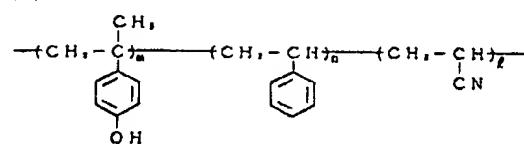
($M_w = 20000$, $M_w/M_n = 3.0$ $n : \ell = 30:40:30$) $T_g = 150^\circ\text{C}$

式 1-3



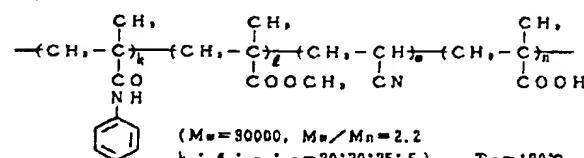
($M_w = 35000$, $M_w/M_n = 2.0$ $n : \ell = 20:80:20$) $T_g = 130^\circ\text{C}$

式 1-4



($M_w = 25000$, $M_w/M_n = 2.5$ $n : \ell = 30:35:35$) $T_g = 100^\circ\text{C}$

式 1-5



($M_w = 30000$, $M_w/M_n = 2.2$ $n : \ell : s = 30:30:85:5$) $T_g = 180^\circ\text{C}$

* 2: 本発明のノボラック樹脂

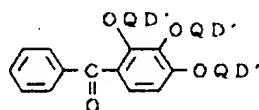
A: ■ - クレゾールと□ - クレゾールとホルムアルデヒドとの共重結合樹脂 (■ - クレゾール & □ - クレゾールの各々モル比が 7 : 3, $M_w = 10,000$, $M_w/M_n = 5.5$)
 $T_g = 70^\circ\text{C}$

B: フェノールと■ - クレゾールと□ - クレゾールとホルムアルデヒドとの共重結合樹脂 (フェノール、■ - クレゾール及□ - クレゾールの各々のモル比が 2 : 2 : 6, $M_w = 6,000$, $M_w/M_n = 5.5$)
 $T_g = 40^\circ\text{C}$

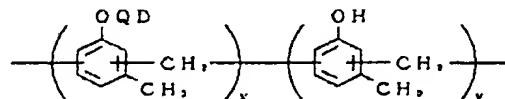
以下余白

* 3: キノンシアジド化合物

QD-1

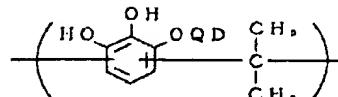


QD-2



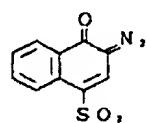
$x : y = 1 : 3$
QDを反応させる前の樹脂の $M_w = 2000$

QD-3

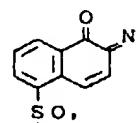


QDを反応させる前の樹脂の $M_w = 2000$

QD' :



QD :



*4:

a : 1, 2-ナフトキノン-2-シアジド-4-スルホニルクロリド

b : 2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシナフチル)-8-トリアジン

c : 2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール

d : 2-トリクロロメチル-5-(p-ベンゾフリルビニル)1, 3, 4-オキサジアゾール

e : 2-トリクロロメチル-5-(p-ブトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール

表-1より明らかのように本発明の試料N0.1~5はいずれも比較試料N0.6及び7に比べ、オーバー現像性、UVインキ着色性及び耐弱力のいずれにおいても優れている。

〔発明の効果〕

以上詳細に説明したように、本発明の感光性組成物によりインキ着色性を低下させることなく、耐処理薬品性、特にUVインキ特性に優れ、かつオーバー現像性に優れた感光性平版印刷版を提供することができる。

特許出願人 コニカ株式会社
代理人 弁理士 市之瀬 宮夫